

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月 8日

出願番号
Application Number: 特願 2003-315229

[ST. 10/C]: [JP 2003-315229]

出願人
Applicant(s): 帝人化成株式会社

RECEIVED
09 JAN 2004
WIPO PCT

BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

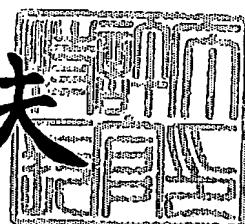
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



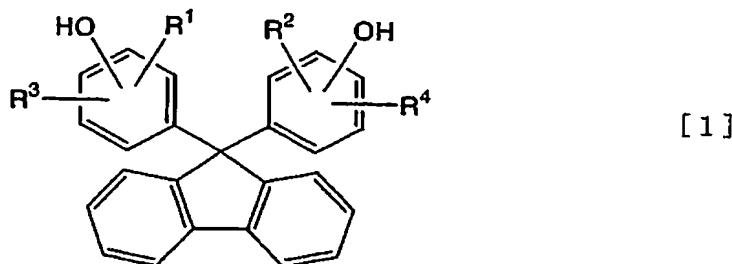
出証番号 出証特 2003-3106048

【書類名】 特許願
【整理番号】 P37145
【提出日】 平成15年 9月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 69/00
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内
【氏名】 首藤 弘
【特許出願人】
【識別番号】 000215888
【氏名又は名称】 帝人化成株式会社
【代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 206048
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0203229

【書類名】特許請求の範囲

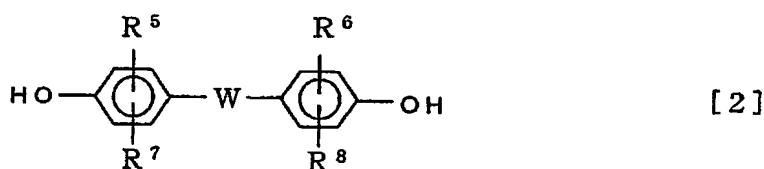
【請求項1】

全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%が下記一般式〔1〕、
〔化1〕



〔式中、R¹～R⁴は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。〕で表されるフルオレン系ビスフェノール、95～5モル%が下記一般式〔2〕

〔化2〕



〔式中、R⁵～R⁸は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO又はCOO基である。〕で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート樹脂の製造方法であって、ホスゲン化反応及び重合反応を実質的に酸素不在下で行うことを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項2】

ホスゲン化反応及び重合反応をハイドロサルファルイトを添加し系内の酸素を除去したうえで行うことを特徴とする請求項1記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項3】

精製工程を窒素雰囲気下で実施することを特徴とする請求項1または2記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項4】

窒素シールを施した反応槽内で行うことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項5】

該フルオレン系ビスフェノールが9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンである請求項1～4のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項6】

前記9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンは、その10gをエタノール50mlに溶解した溶液を光路長30mmで測定したb値が6.0以下である請求項1～5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項7】

一般式〔2〕で表される化合物が、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び/又は α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンである請求項1～6のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリカーボネート樹脂の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは実質的に酸素不在下でホスゲン化反応及び重合反応を行うことにより、優れた色相のポリカーボネート樹脂を得ることを目的とするポリカーボネート樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ビスフェノールAにカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されているが、近年、加工成形品の軽薄短小化が進み、更なる耐熱性、剛性の向上したポリカーボネート樹脂が求められている。

【0003】

ポリカーボネート樹脂の耐熱性、剛性を向上するためには、一般的に嵩高い動きにくい構造を有するビスフェノール類を用いる方法があり、種々のポリカーボネート樹脂が提案されている。中でも、特定のフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂が提案されている（例えば特許文献1、2参照）。しかしながら、これらの構造を有するポリカーボネート樹脂はホスゲン化反応及び重合反応中に著しく着色しやすく、したがって成形品の色相が黄色味を帯びるという問題があった。これを解決する手法として、ポリマー溶液に可視光を照射する方法（特許文献3参照）や、ポリマー溶液に金属不活性化剤及び／又は活性水素含有化合物を添加する方法（特許文献4参照）が提案されているが、これらは溶液色や流延法により作成するフィルムの色相を改善することはできても、熱履歴を与えるような成形法（射出成形法、圧縮成形法、溶融押出法など）にて成形体を作成した場合、上記改善法を用いても成形体の色相を改善することはできなかった。

【0004】

【特許文献1】特開平11-174424号公報

【特許文献2】特開平8-134198号公報

【特許文献3】特開2002-080580号公報

【特許文献4】特開2002-080734号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、優れた耐熱性、剛性を持ち、且つ色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造方法を提供することにある。色相が良好であることは、樹脂をレンズ、プリズム及び光ファイバーなどの光路変換部品、リフローハンダ付け部品、光ディスクなどの光学部材に用いる為には好ましい。また、樹脂に任意の色を付与するうえでも好ましい。

【0006】

本発明者はこの目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、特定の二価フェノールを使用してポリカーボネート共重合体を製造する際、ホスゲン化反応及び重合反応を実質的に酸素不在下で行うことによって、上記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

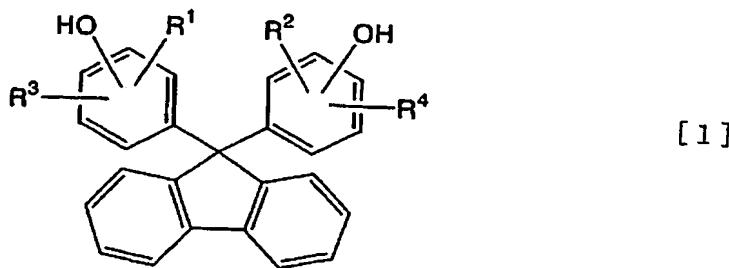
【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明によれば全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%が下記一般式〔1〕、

【0008】

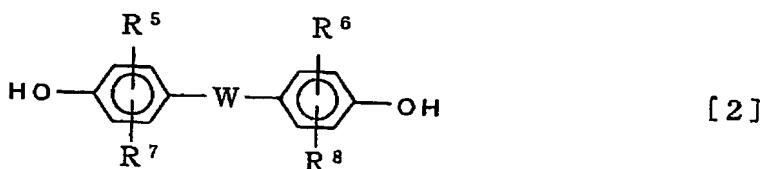
【化1】



[式中、R¹～R⁴は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。]で表されるフルオレン系ビスフェノール、好ましくは9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、95～5モル%が下記一般式[2]

【0009】

【化2】



[式中、R⁵～R⁸は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO又はCOO基である。]で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート樹脂の製造方法であって、ホスゲン化反応及び重合反応を実質的に酸素不在下で行うことを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法が提供される。

【0010】

この製造法を用いることにより該ポリカーボネート樹脂5gを塩化メチレン50mlに遮光状態にて溶解した溶液のb値が5.0以下であるポリカーボネート共重合体の製造、提供が可能となる。なお、溶液のb値は4.0以下であることがより好ましく、3.5以下が最も好ましい。また、このポリカーボネート共重合体を用いて成形した場合色相の良好な成形品を得ることができる。この成形品のYI値は厚さ2mmの見本板で測定した場合、6.0以下であることが好ましい。なお、このYI値は4.5以下がより好ましく、3.5以下が最も好ましい。YI値が6.0より大きい場合、色相が悪く、光学成形品として用いることが困難となる。

【0011】

本発明のポリカーボネート共重合体の製造方法は、通常の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法と同じであるが、ホスゲン化反応および重合反応において実質的に酸素を存在させない事が必要である。

【0012】

「実質的に酸素を存在させない」とは、系内の気相および液相に酸素を存在させないことを意味し、例えば気相および液相の酸素濃度が0.5ppm以下、好ましくは0.2ppm以下、更に好ましくは0.1ppm以下であることを意味する。

【0013】

以下に本発明の目的である、優れた耐熱性、剛性を持ち、且つ色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

【0014】

カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤およ

び溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。この時、これらの溶媒は、使用する前に窒素等を吹き込む手法及び還元剤を添加する手法又はその両方の手法で溶媒中の酸素を除いておくことにより色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造が可能となる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40℃であり、反応時間は数分～5時間である。反応の際にも、窒素を吹き込む手法やハイドロサルファイトのような還元剤を添加することで反応溶液中の酸素を常に除いておくことにより、さらに色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造が可能となる。また、反応槽に窒素シール等を施し、酸素の侵入を防止する事も重要である。さらにその後の精製工程も窒素雰囲気下において実施することも色相改善には効果がある。

【0015】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%、好ましくは10～95モル%、さらに好ましくは30～85モル%である。5モル%未満の場合、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン成分を用いる目的の一つである耐熱用材料としての特性が不満足なものとなり好ましくない。

【0016】

前記9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンは、その10gをエタノール50mlに溶解した溶液を光路長30mmで測定したb値が好ましくは6.0以下、より好ましくは5.5以下であり、さらに好ましくは5.0以下である。b値が上記範囲内であれば、得られるポリカーボネート共重合体から形成される成形体は色相および強度が高く、延伸フィルム特性も良好となり好ましい。

【0017】

通常、この9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンはo-クレゾールとフルオレノンの反応によって得られる。前記特定のb値を有する9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンは、特定の処理を行い不純物を除去することによって得ることができる。具体的には、o-クレゾールとフルオレノンの反応後に、未反応のo-クレゾールを除去した後、残さをアルコール系、ケトン系またはベンゼン誘導体系の溶媒に溶解し、これに活性白土または活性炭を加えてろ過後、ろ液から結晶化した生成物をろ過して精製された9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンを得ることができる。除去される不純物としては、2, 4'-ジヒドロキシ体、2, 2'-ジヒドロキシ体および構造不明の不純物等である。かかる精製に用いるアルコール系の溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコール、ケトン系の溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサン等の低級脂肪族ケトン類およびこれらの混合物が好ましく、ベンゼン誘導体系の溶媒としてはトルエン、キシレン、ベンゼンおよびこれらの混合物が好ましい。溶媒の使用量はフルオレン化合物が十分に溶解する量であれば足り、通常フルオレン化合物に対して2～10倍量程度である。活性白土としては市販されている粉末状または粒状のシリカアルミナを主成分とするものが用いられる。また、活性炭としては市販されている粉末状または粒状のものが用いられる。

【0018】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において用いられる上記一般式[2]で示される他のジヒドロキシ成分としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールE)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2, 2-ビ

ス (4-ヒドロキシフェニル) プタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (ビスフェノールZ) 、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、4, 4'-(p-フェニレジイソプロピリデン) ジフェノール、 α , α' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼン (ビスフェノールM) 、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-イソプロピルシクロヘキサンなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールMが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

【0019】

芳香族ポリカーボネート共重合体はそのポリマーを塩化メチレンに溶解した溶液での20°Cにおける比粘度が0.2~1.2の範囲が好ましく、0.25~1.0の範囲がより好ましく、0.27~0.80の範囲がさらに好ましい。比粘度が上記範囲内であれば成形品、特にシートの強度が十分強く、溶融粘度および溶液粘度が適当で、取り扱いが容易であり好ましい。

【0020】

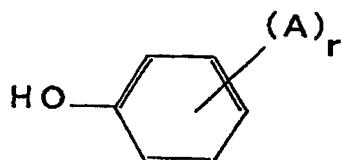
本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される单官能フェノール類を使用することができる。カーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、单官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られた芳香族ポリカーボネート共重合体は、末端が单官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

【0021】

かかる单官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される单官能フェノール類を示すことができる。

【0022】

【化3】



[式中、Aは水素原子、炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリールアルキル基であり、rは1~5、好ましくは1~3の整数である。]

【0023】

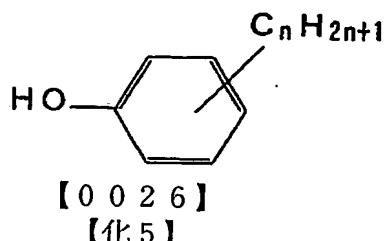
前記单官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0024】

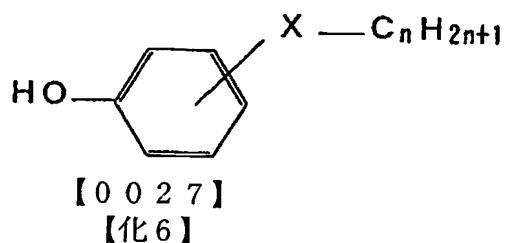
また、他の单官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の溶融流動性が改良され、成形加工が容易となるばかりでなく、物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I-a] ~ [I-h] で表される。

【0025】

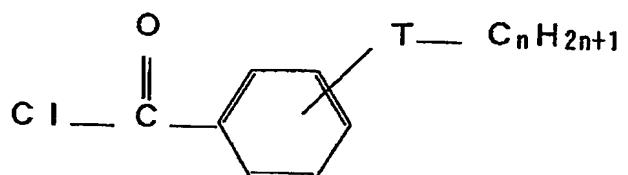
【化4】



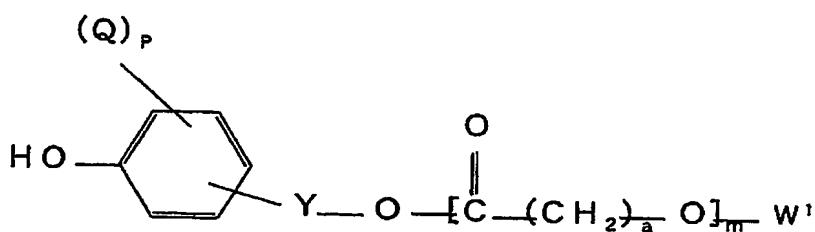
【I-a】



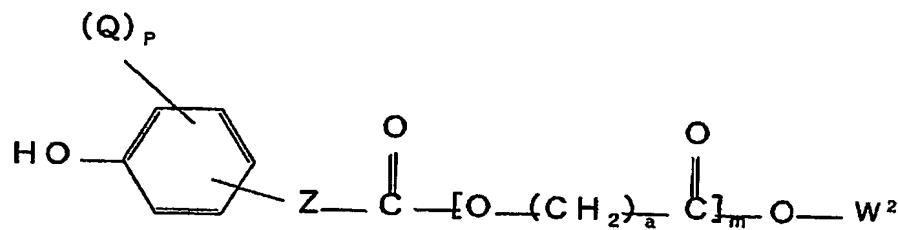
【I-b】



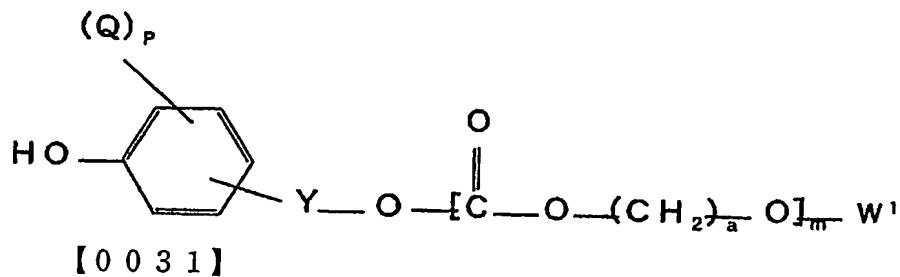
【I-c】

【0028】
【化7】

【I-d】

【0029】
【化8】

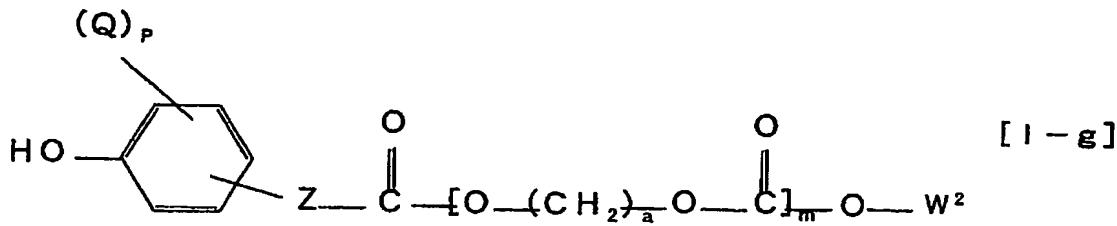
【I-e】

【0030】
【化9】

【I-f】

【0031】

【化10】



【0032】

【化11】



【0033】

[前記一般式 [I-a] ~ [I-h] 中、Xは-R-O-、-R-CO-O-または-R-O-CO-である、ここでRは単結合または炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合または上記Xと同様の結合を示し、nは10~50の整数を示す。]

Qはハロゲン原子または炭素数1~10、好ましくは1~5の一価の脂肪族炭化水素基を示し、pは0~4の整数を示し、Yは炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W¹は水素原子、-CO-R¹⁷、-CO-O-R¹⁸またはR¹⁹である、ここでR¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、それぞれ炭素数1~10、好ましくは1~5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4~8、好ましくは5~6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6~15、好ましくは6~12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

aは4~20、好ましくは5~10の整数を示し、mは1~100、好ましくは3~60、特に好ましくは4~50の整数を示し、Zは単結合または炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W²は水素原子、炭素数1~10、好ましくは1~5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4~8、好ましくは5~6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6~15、好ましくは6~12の一価の芳香族炭化水素基を示す。]

【0034】

これらのうち好ましいのは、[I-a]および[I-b]の置換フェノール類である。この[I-a]の置換フェノール類としては、nが10~30、特に10~26のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げができる。

【0035】

また、[I-b]の置換フェノール類としてはXが-R-CO-O-であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10~30、特に10~26のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0036】

前記一般式 [I-a] ~ [I-g] で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p位またはo位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

【0037】

前記単官能フェノール類は、得られた芳香族ポリカーボネート共重合体の全末端に対しで少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは2種以上混合して使用してもよい。

【0038】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが、全芳香族ヒドロキシ成分の60モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式[I-a]～[I-g]で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

【0039】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸あるいはその誘導体を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。また少量の3官能化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであってもよい。

【0040】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、そのガラス転移温度が160℃以上が好ましく、180℃以上がより好ましく、200℃以上がさらに好ましい。

【0041】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、離型剤、蛍光増白剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、抗菌剤等改質改良剤を適宜添加して用いることができる。

【0042】

本発明において使用される蛍光増白剤は、合成樹脂等の色調を白色あるいは青白色に改善するために用いられるものであれば特に制限はなく、例えばスチルベン系、ベンズイミダゾール系、ナフタルイミド系、ローダミン系、クマリン系、オキサジン系化合物等が挙げられる。

【0043】

本発明で用いられる紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤が使用される。

【0044】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5',-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',-tert-ブチル-5'-メチル-2',-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2',-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2',-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-アミル-2',-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3-(4-メトキシ-α-クミル)-5-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0045】

なかでも2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5',-tert-

tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールが好ましく、更に2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0046】

トリアジン系の紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニルトリアジン系の例えは商品名チヌビン400(チバスペシャルティーケミカル社製)が好ましい。

【0047】

ベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤としては、2-メチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(4-ビフェニル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2,2'-ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-*p*-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2,6又は1,5-ナフタレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1,3,5-トリス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ベンゼンなどが挙げられるが、中でも2,2'-*p*-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)が好ましい。

【0048】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられ、なかでも2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノンが好ましい。これらの紫外線吸収剤は単独で用いても、二種以上併用してもよい。

【0049】

これらの紫外線吸収剤は、ポリカーボネート樹脂と紫外線吸収剤との合計量を100重量%として0.01~5重量%であり、好ましくは0.02~3重量%であり、特に好ましくは0.05~2重量%である。0.01重量%未満では紫外線吸収性能が不十分で、5重量%を超えると樹脂の色相が悪化があるので好ましくない。

【0050】

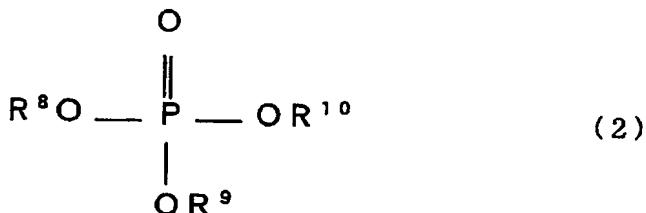
本発明では、ブルーイング剤を用いてもよく、かかるブルーイング剤としては、例えはバイエル(株)製のマクロレックスバイオレット、三菱化学(株)製のダイアレジンバイオレット、ダイアレジンブルー、サンド(株)製のテラゾールブルー等が挙げられ、最も好適なものとしてマクロレックスバイオレットが挙げられる。これらのブルーイング剤は好ましくは0.1~3ppm、より好ましくは0.3~1.5ppm、最も好ましくは0.3~1.2ppmの濃度で芳香族ポリカーボネート樹脂中に配合される。

【0051】

本発明において、前記芳香族ポリカーボネート共重合体に必要に応じて、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。かかるリン化合物の配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%が好ましく、0.0005~0.02重量%がより好ましく、0.001~0.01重量%が特に好ましい。このリン化合物を配合することにより、かかる芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

【0052】

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式

【0053】
【化12】【0054】
【化13】【0055】
【化14】【0056】
【化15】

【0057】

[式中、 $R^5 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数1～20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数6～15のアリール基またはベンジル、フェネチルなどの炭素数7～18のアラルキル基を表し、また1つの化合物中に2つのアルキル基が存在する場合は、その2つのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよい。]

よりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物である。

【0058】

上記(1)式で示されるリン化合物としては、例えはトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビ

ス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【0059】

上記（2）式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記（3）式で示されるリン化合物としては、テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4, 4-ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記（4）式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。

【0060】

これらのリン化合物のなかで、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4, 4-ジフェニレンホスホナイトが好ましく使用される。

【0061】

本発明のポリカーボネート共重合体には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ベンタエリスリトール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N, N-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3, 9-ビス{1, 1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲はポリカーボネート共重合体に対して0.0001~0.05重量%である。

【0062】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。

【0063】

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1~20の一価または多価アルコールと炭素原子数10~30の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ベンタエリスリトールモノステアレート、ベンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ベンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

【0064】

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステルの配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.01~2重量%が好ましく、0.015~0.5重量%がより好ましく、0.02~0.2重量%がさらに好ましい。配合量がこの範囲内であれば離型性に優れ、

また離型剤がマイグレートし金属表面に付着することもなく好ましい。

【0065】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、さらに滑剤、充填剤などの添加剤や他のポリカーボネート樹脂、他の熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で少割合添加することもできる。

【0066】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物から成形品を得る方法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形、射出圧縮成形、ブロー成形等が用いられ、フィルムやシートを製造する方法としては、厚みの均一性に優れ、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スクラッチ等の光学欠点の生じない方法が好ましく、例えば溶融押出し法、カレンダー法等が挙げられる。

【0067】

かかる方法により製造された成形品は色相が良好であり、その上耐熱性、剛性が高いため、ソリが少なく、色調の優れた光学成形品に好適に用いられる。

【発明の効果】

【0068】

本発明の製造方法によれば、優れた耐熱性、剛性を持ち、且つ色相の良好なポリカーボネート樹脂の製造、及び提供することが可能となる。色相が良好であることは、樹脂をレンズ、プリズム及び光ファイバーなどの光路変換部品、リフローハンダ付け部品、光ディスクなどの光学部材に用いる為には好ましい。また、樹脂に任意の色を付与するうえでも好ましい。従って本発明がもたらす工業的効果は格別である。

【実施例】

【0069】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。実施例中の部は重量部であり、%は重量%である。なお、評価は下記の方法によった。

(1) 比粘度：ポリマー 0.7 g を塩化メチレン 100 ml に溶解し 20℃ の温度で測定した。

(2) ガラス転移温度 (Tg)：ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）社製 2910 型 DSC を使用し、昇温速度 20℃/min にて測定した。

(3) BCF モノマー溶液 b 値：試料 10 g を 50 ml のエタノールに溶解し光路長 30 mm の試料管にて日本電色（株）色差計 300 A を用いて測定した。

(4) ポリマー溶液 b 値：ポリカーボネート共重合体 5 g を塩化メチレン 50 ml に遮光状態にて溶解し、光路長 30 mm の試料管にて日本電色（株）色差計 300 A を用いて測定した。

(5) 成形品 YI 値：JSW（株）製 N-20C 射出成形機を用いて、表 1 に示すシリンダ温度及び金型温度にて、厚さ 2 mm の見本板を射出成形により作成した。この見本板の黄色度 (YI) を日本電色（株）製分光色彩計 SE-2000（光源：C/2）を用いて測定した。

【0070】

【実施例 1】

温度計、攪拌機、ベント付き反応器にイオン交換水 21540 部、48% 水酸化ナトリウム水溶液 4930 部を入れ、窒素で 30 分間バーピングを行った後、エタノール溶液での b 値が 3.0 の 9,9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン（以下“BCF”と略称することがある）3231 部、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン（以下“BPA”と略称することがある）1949 部およびハイドロサルファイト 15 部を溶解し、塩化メチレン 14530 部を加えた後、窒素気流下、攪拌しながら 15~25℃ でホスゲン 2200 部を 60 分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tetra-ブチルフェノール 115.4 部および 48% 水酸化ナトリウム水溶液 705 部を加え、乳化後、トリエチルアミン 5.9 部を加えて 28~33℃ で 1 時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して、窒素気流下にて

水洗した後、塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、BCFとBPAの比がモル比で50:50の比粘度が0.282、Tgが195°Cである白色のポリマー5460部を得た（收率95%）。

【0071】

このポリカーボネート樹脂粉粒体に、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.050%、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.010%、ペンタエリスリトールテトラステアレートを0.030%加えて、ベント付きφ30mm単軸押出機を用いてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。評価結果を表1に示す。

【0072】

[実施例2]

実施例1のBCFの使用量を1292部、BPAの使用量を3118部、p-tert-ブチルフェノールの使用量を102.6部とする以外は実施例1と同様にしてBCFとBPAの比がモル比で20:80である白色のポリマー4770部（收率96%）を得た。このポリマーの比粘度は0.370、Tgは170°Cであった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

【0073】

[実施例3]

実施例1のBCFの使用量を4523部、BPAの使用量を1169部、p-tert-ブチルフェノールの使用量を128.2部とする以外は実施例1と同様にしてBCFとBPAの比がモル比で70:30であるポリマー5840部（收率93%）を得た。この白色のポリマーの比粘度は0.258、Tgは213°Cであった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

【0074】

[実施例4]

実施例1のハイドロサルファイトの使用量を50部とする以外は実施例1と同様にしてBCFとBPAの比がモル比で50:50である白色のポリマー5650部（收率98%）を得た。このポリマーの比粘度は0.280、Tgは195°Cであった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

【0075】

[実施例5]

実施例1と同様の装置にイオン交換水32320部、48%水酸化ナトリウム4320部を入れ、窒素で30分間バブリングを行った後、BCF2828部、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン（以下“BPM”と略称することがある）2589部およびハイドロサルファイト13部を溶解し、塩化メチレン12720部を加えた後、窒素気流下、攪拌しながら15~20°Cでホスゲン2000部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール112.2部と48%水酸化ナトリウム水溶液617部を加え乳化後、トリエチルアミン3.8部を加えて、28~33°Cで1時間攪拌して反応を終了した。このものを実施例1と同様に処理してBCFとBPM構成単位のモル比が50:50である白色のポリマー5450を得た（收率92%）。このポリマーの比粘度は0.285、Tgは178°Cであった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

【0076】

[比較例1]

実施例1と同様の装置にイオン交換水21540部、48%水酸化ナトリウム水溶液4

930部を入れ、窒素でのバブリングは行わず、エタノール溶液での b 値が3.0の9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“BCF”と略称することがある)3231部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下“BPA”と略称することがある)1949部およびハイドロサルファイト15部を溶解し、塩化メチレン14530部を加えた後、窒素通気は行わず、攪拌しながら15~25℃でホスゲン2200部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール115.4部および48%水酸化ナトリウム水溶液705部を加え、乳化後、トリエチルアミン5.9部を加えて28~33℃で1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して、窒素通気は行わない状態で水洗した後、塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、BCFとBPAの比がモル比で50:50の比粘度が0.278、T_gが195℃である黄白色のポリマー5290部を得た(収率90%)。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

【0077】

【比較例2】

比較例1にて作成したポリカーボネート樹脂の塩化メチレン溶液に400Wの高圧水銀灯((株)日立ライティング製)(主波長350~500nm)を1時間照射し、溶液の黄色味が退色した後、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、BCFとBPAの比がモル比で50:50の比粘度が0.278、T_gが195℃である白色のポリマーを得た。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

【0078】

【比較例3】

実施例1と同様の装置にイオン交換水32320部、48%水酸化ナトリウム4320部を入れ、窒素でのバブリングは行わず、BCF2828部、BPM2589部およびハイドロサルファイト13部を溶解し、塩化メチレン12720部を加えた後、窒素通気は行わず、攪拌しながら15~20℃でホスゲン2000部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール112.2部と48%水酸化ナトリウム水溶液617部を加え乳化後、トリエチルアミン3.8部を加えて、28~33℃で1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して、窒素通気は行わない状態で水洗した後、塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところに、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、BCFとBPM構成単位のモル比が50:50である黄白色のポリマー5440部を得た。このポリマーを塩化メチレン21760部に再度溶解し、これにメタノール272部を加え攪拌し、溶液の黄色味が退色した後、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、白色のポリマー5030部を得た(収率85%)。このポリマーの比粘度は0.287、T_gは178℃であった。このポリマー樹脂粉粒体を実施例1と同様にしてペレット化し、これを用いて成形品を作成した。結果を表1に示す。

【0079】

【表1】

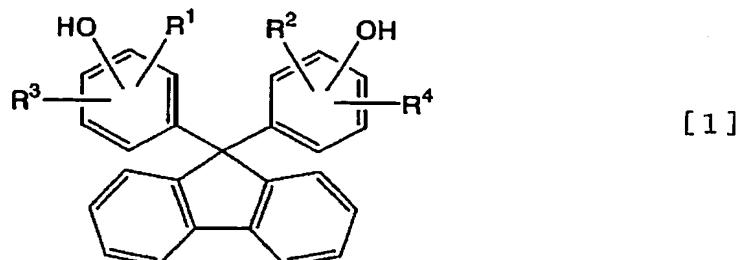
	BCF mol%	BPA mol%	BPM mol%	BCF η/γ -溶液 b 値	パラウア'-溶液 b 値	Tg ℃	η_{sp} —	シリコン' 温度 ℃	成型温度 ℃	成形品 YI 値
実施例 1	50	50	0	3.0	3.2	195	0.282	320	120	2.5
実施例 2	20	80	0	3.0	2.5	170	0.370	300	100	2.1
実施例 3	70	30	0	3.0	3.8	213	0.258	340	140	3.8
実施例 4	50	50	0	3.0	3.0	195	0.280	320	120	2.2
実施例 5	50	0	50	3.0	3.5	178	0.285	310	110	2.8
比較例 1	50	50	0	3.0	12.2	195	0.278	320	120	7.9
比較例 2	50	50	0	3.0	6.5	195	0.278	320	120	6.2
比較例 3	50	0	50	3.0	6.7	178	0.287	310	110	6.2

【書類名】要約書

【要約】

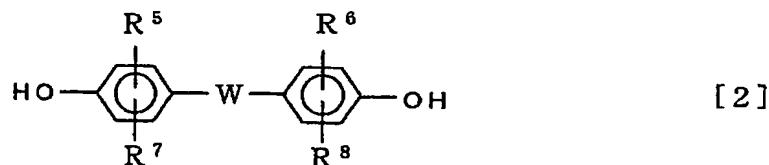
【課題】優れた耐熱性、剛性を有し、色相の改善されたポリカーボネート共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】全芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%が下記一般式〔1〕、
〔化1〕



〔式中、R¹～R⁴は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。〕で表されるフルオレン系ビスフェノール、95～5モル%が下記一般式〔2〕

〔化2〕



〔式中、R⁵～R⁸は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、Wは単結合、炭素原子数1～20の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、S、SO、SO₂、CO又はCOO基である。〕で表されるジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート樹脂の製造方法であって、ホスゲン化反応及び重合反応を実質的に酸素不在下で行うことを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-315229

出願人履歴情報

識別番号

[000215888]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月28日

新規登録

東京都港区西新橋1丁目6番21号
帝人化成株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

1995年 6月19日

住所変更

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
帝人化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.